

·学科进展·

Fe-Zr-B 系纳米晶材料的微结构和磁性

朱逢吾 张 瑗

(北京科技大学材料物理系,北京 100083)

[摘要] 综合利用原子探针、透射电镜和高分辨电镜在原子尺度上研究了 Fe-14B 中 B 和 FeZrB 中添加元素 Cu、Au 和 Si 的分布及其对磁性的影响。主要结果有:(1)对 Fe-14B,直径约为 80 nm 的 α -Fe 中 B 含量高达 2.5at%,这是 α -Fe 与非晶富 B 相平衡的结果;(2)加入 Cu 后 Cu 原子在 α -Fe 结晶以前形成 Cu 原子团簇,为 α -Fe 相提供形核位置,提高其形核密度;(3)加入 Au 后,在形成较多的 α -Fe 以后 Au 才形成团簇,在 α -Fe 长大过程中 Au 和 Zr 发生共偏聚;(4)对加 Si 非晶,在 α -Fe 的形核和长大期间,Si 原子被从 α -Fe 中排除进入非晶相,Si 的加入使 α -Fe 的体积分数下降,因而使磁致伸缩系数 λS 增加,Si 含量为 4at% 时, $\lambda S = 0$ 。上述结果为设计高性能纳米晶软磁材料提供了科学依据。

[关键词] 纳米晶结构,软磁性能,原子探针

软磁材料是电力工业和电子工业中广泛应用的重要材料。电力工业中的发电机、变压器,自动控制中的继电器、放大器,到电子计算技术的磁芯存储器 and 磁带机的读写磁头,都离不开软磁材料。软磁材料性能的好坏直接关系到电力、电子工业的发展。因此,开发新型高性能的软磁材料成为当今材料界的重要任务之一。

1988 年日本的 Yoshizawa 首次成功地研制出了 Fe-Si-B-Nb-Cu 纳米晶软磁材料^[1]。由于它具有传统软磁材料所无法比拟的优良软磁性能,其磁导率比传统软磁材料高约 40 倍,纳米晶软磁材料的研究成为倍受瞩目的热点。尽管该材料现已商品化生产,但新开发的 Fe-Zr-B 纳米晶软磁材料^[2]的饱和磁化强度高于 Fe-Si-B-Nb-Cu 材料,成为更具发展潜力的软磁材料。

纳米晶软磁材料 Fe-Si-B-Nb-Cu 及 Fe-Zr-B 的纳米晶微结构都是通过将母相非晶合金退火,利用非晶的结晶化过程得到的。然而,Fe-Zr-B 材料的纳米晶结晶化机理并不十分清楚,第四添加组元影响 Fe-Zr-B 软磁性能的微观机理方面的研究工作也刚刚开始,许多基本问题的研究还是空白。

国际上,已利用透射电子显微镜、穆斯堡尔谱等

方法研究了 Fe-Zr-B 纳米晶软磁材料,对其微观结构已有初步认识。但由于这些手段无法得到纳米晶微区中合金元素的成分分布情况,因此,无法准确把握 Fe-Zr-B 材料中的合金元素(如:B)的作用、以及第四添加组元与材料微结构之间的关系,因而无法把握合金元素的添加与纳米晶软磁材料性能之间的关系。场离子显微镜-原子探针(APFIM)是当前现代仪器中唯一可同时在原子尺度上观察第二相,并测得合金元素分布的设备^[3]。

本研究利用 APFIM,结合透射电镜(TEM)和高分辨电镜(HREM)研究 FeZrB 基纳米晶材料的微结构,这对理解纳米晶结晶化机理及合金元素与软磁性能间关系的微观机理将提供重要的实验依据。研究结果对发展纳米晶软磁材料、提高现有纳米晶软磁材料的性能具有重要意义。

1 实验

所用 FeZrB 基非晶合金的制备:先在真空电弧炉中制得母合金,然后在 4×10^{-3} Pa 的真空中进行单辊“急冷喷铸”(冷却速度为 $105^\circ\text{C}/\text{s}$),得到厚约 20 μm 的带状试样。根据需要将制备态非晶试样封入真空为 1.3×10^{-3} Pa 的石英管中进行不同的热处理

本文于 2001 年 4 月 24 日收到。

理。

APFIM 分析所用针尖样品的制备:先将带状合金试样用手工磨制成 $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m} \times 5\ \text{mm}$ 的细丝,再用微抛光技术,将其电解抛光。AP 分析在脉冲电压与直流电压比 $VP/VDC = 0.15$ 和脉冲频率为 $100\ \text{Hz}$ 下进行。透射电镜观察用薄膜试样是电解抛光制备的。抛光液为 10%高氯酸 + 90%醋酸。

2 主要研究结果

2.1 Fe-14B 二元非晶中 B 的行为

TEM 观察表明,制备态的 Fe-14B 完全是非晶,三维原子探针(3DAP)的分析表明,在制备态的非晶中,B 的分布已经是不均匀的了。这种非均匀性的波长约为 $4.5\ \text{nm}$ 。这个结果与文献中对 Fe-16B 非晶用 HREM 观察到的中程有序尺寸一致。在 400°C 退火 $15\ \text{min}$ 后,TEM 观察到直径为 $50\text{--}100\ \text{nm}$ 的 $\alpha\text{-Fe}$ 相。3DAP 分析得到有意义的结果, $\alpha\text{-Fe}$ 颗粒中硼的含量达 2.5% ,远远高于 B 在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的平衡溶解度(不到 0.01%)。由于 B 的原子半径小于 Fe,这么多 B 原子在 $\alpha\text{-Fe}$ 中以置换型原子存在时,必然使 $\alpha\text{-Fe}$ 的点阵常数变小,从而解释了过去 X 射线的研究结果。 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒已达到 $50\text{--}100\ \text{nm}$,尺寸较大。B 溶解在整个 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒中。3DAP 并未观察到 B 在 $\alpha\text{-Fe}$ /非晶界面的富集。我们的结果表明,初晶 $\alpha\text{-Fe}$ 中含过饱和的 B 是 $\alpha\text{-Fe}$ 与亚稳的非晶富 B 相相平衡的结果,而不像过去一些文献中的推测,把 B 在 $\alpha\text{-Fe}$ 的过饱和归结为 B 在纳米晶界面的富集。

2.2 非晶合金 Fe-7Zr-3B 的初晶转变过程^[4]

根据 Kim 等人报道^[5],在对非晶 Fe-7Zr-2B 和 Fe-7Zr-4B 合金经 673K 退火 $1\ \text{h}$ 后,样品的 TEM 观察中发现了与失稳分解 (spinodal) 类似的调幅结构。然而本工作在对同样热处理的 Fe-7Zr-3B 非晶样品的 TEM, HREM 的观察中均未发现类似的调幅结构,而且原子探针分析也未探测到任何成分分离的迹象。所有实验事实都肯定了非晶 Fe-7Zr-3B 在结晶之前没有发生与失稳分解类似的成分分离过程, $\alpha\text{-Fe}$ 相的结晶过程是以形核 - 生长方式进行的。

HREM 观察发现,制备态非晶合金 Fe-7Zr-3B 中存在直径约为 $1\ \text{nm}$ 的中程有序畴;经 673K 退火 $1\ \text{h}$ 后,初晶转变还没有开始,但中程有序畴进一步发展;而且,在形核长大阶段样品的非晶区域仍观察到中程有序畴。所有这些说明,中程有序畴很可能为 $\alpha\text{-Fe}$ 相提供形核位置,高密度的中程有序畴会导致高的 $\alpha\text{-Fe}$ 相的形核密度。在形核-长大阶段,原子探

针观察到 Zr 在 $\alpha\text{-Fe}$ 相/非晶相的相界面富集(图 1),表明 Zr 的扩散控制着 $\alpha\text{-Fe}$ 相的长大。由于 Zr 具有比 Fe 大近 30% 的原子半径,导致缓慢的 Zr 原子的扩散。因此,高的形核密度以及缓慢的晶粒长大速度,是 Fe-Zr-B 的初晶转变后可获得纳米晶微结构的主要原因。

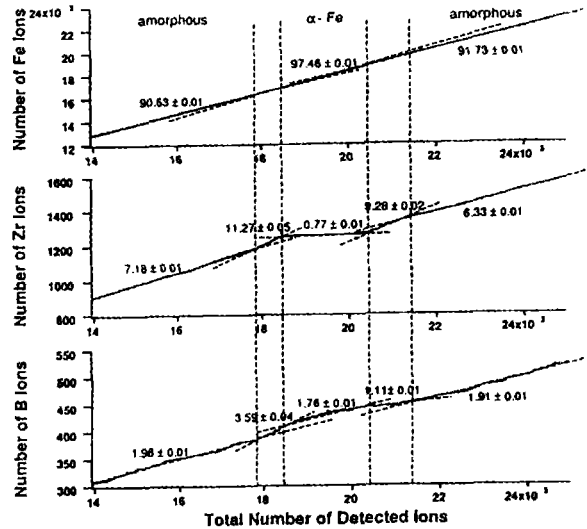


图 1 原子探针梯形图,图中标明了各元素的局域浓度(at.%)及其误差。梯形图中,曲线的局域斜率就是在样品中该组元的局域成分。在纵坐标为 Zr 离子数的梯形图中,可以看到非晶相与 $\alpha\text{-Fe}$ 相的界面处曲线斜率增大,即 Zr 原子在该界面富集

2.3 添加 Cu 对 FeZrB 晶化过程的影响^[6]

对非晶合金 Fe-7Zr-3B-1Cu 的 APFIM 研究结果发现 Cu 原子在初晶相 $\alpha\text{-Fe}$ 结晶之前形成富 Cu 原子团簇,在 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒的形核-长大阶段,原子探针观察到 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒紧挨着富 Cu 原子团簇,如图 2,表明富 Cu 原子团簇为 $\alpha\text{-Fe}$ 相提供形核位置。并且,在 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒的形核 - 长大阶段,与三元合金中的情形类似,我们同样也观察到了 Zr 在 $\alpha\text{-Fe}$ 相/非晶相的相界面富集,说明在四元合金中,Zr 原子的扩散仍然控制着 $\alpha\text{-Fe}$ 相的长大。Cu 的作用在于增加了 $\alpha\text{-Fe}$ 相的形核密度,细化了 $\alpha\text{-Fe}$ 相的晶粒尺寸。

2.4 添加 Au 对晶化过程的影响^[7,8]

对 Fe-7Zr-5B-1Au 的 AP-FIM 和 TEM 研究结果表明,在该合金晶化的初级阶段,Au 原子在非晶合金中仍均匀分布,这一点与 Cu 在 Fe-Zr-B 合金中的行为不同。当形成较多的 $\alpha\text{-Fe}$ 后,Au 原子亦形成团簇(cluster)。三维原子探针结果表明,Au 原子团簇与 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒互相分开。原子探针分析还表明,在

α -Fe 晶粒长大过程中, Au 和 Zr 发生共偏聚。经历相同热处理的 Fe-Zr-B 和 Fe-Zr-B-Au 合金, 最终形成的纳米晶尺度相似, 这表明 Au 的添加并不进一步细化 Fe-Zr-B 合金的纳米晶粒。对 Fe-Zr-B-Au 合金的磁性测量(饱和磁化强度 MS 和矫顽力 HC)也表明加 Au 后对 Fe-Zr-B 的磁学性能影响不大。

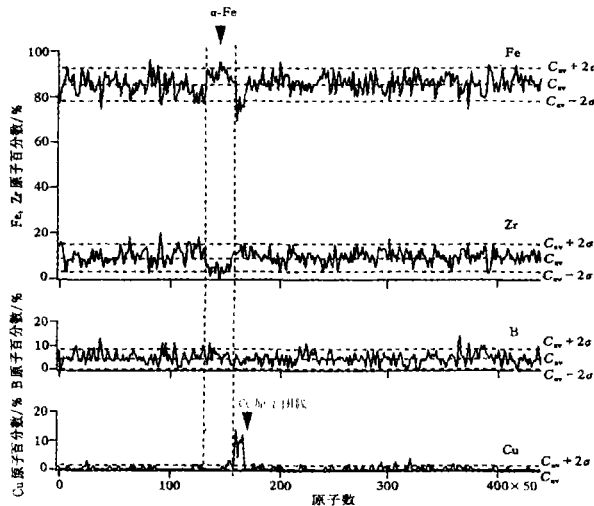


图2 在 723K 退火 1h 的 Fe-7Zr-3B-1Cu 中合金元素成分的深度分布图。 α -Fe 紧挨着富 Cu 团簇形核

Au 与 Cu 在 Fe-Zr-B 合金中的不同作用, 可归结为两方面: 一方面, 虽然 Au 与 Fe 的形成焓为正 (+8 kJ/mol), 即 Au 在 Fe 中有形成团簇的倾向, 但比 Cu 与 Fe 的形成焓 (+13 kJ/mol) 要小得多; 另一方面 Au 原子直径比 Fe 原子大, Cu 原子直径比 Fe 原子小, 因此 Au 在 Fe-Zr-B 非晶中的扩散比 Cu 要慢。这两个原因造成 Au 形成团簇的过程要缓慢得多, 只有在结晶较多的 α -Fe 后才形成团簇, 不能影响 α -Fe 的形核过程。

2.5 添加 Si 对 FeZrB 晶化过程的影响^[9]

研究的具体合金是 $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_7\text{Si}_4\text{B}_2$, 我们得到一个十分有意义的结果, 在结晶化初期 α -Fe 的形核和长大期间, Si 原子明显被从 α -Fe 中排除, 进入残留的非晶相。这个结果与 FeSiBNbCu 非晶在晶化过程中 Si 的行为完全相反。在该合金的晶化过程中, Si 原子富集在初晶的 α -Fe 晶粒中, 形成 Fe-20at% Si 体心立方固溶体。正因为如此, 该纳米晶材料的磁致伸缩系数 λ_s 随 Si 含量的增加而下降。但对 FeZrB 系, α -Fe 中基本不含 Si, Si 的加入并不影响其中 α -Fe 的磁致伸缩系数 λ_s^α 。非晶 FeZrB 三元系的 λ_s 为正值, 晶化后 λ_s 变为负值, 这是因为 α -Fe 的 λ_s^α 为负, 合金

的总 λ_s 由 λ_s^α 和非晶基体相 β 的 λ_s^β 共同决定, 即 $\lambda_s = v^\alpha \lambda_s^\alpha + (1 - v^\alpha) \lambda_s^\beta$, 这里 v^α 是 α -Fe 的体积分数。在 FeZrB 中加入 Si 后, 随 Si 含量的增加, α -Fe 的体积分数 v^α 下降, 因而使 FeZrBSi 系的 λ_s 最后变为正。在含 Si 量为 4% 时 $\lambda_s = 0$ 。这个结果为设计零磁致伸缩系数的纳米晶软磁材料提供了科学基础。

Si 富集在残余非晶相中, 这可用 Si 和 Zr 的相对强的相互作用来解释。形成 ZrSi 的混合焓 $\Delta H = -18500 \text{ cal/mol}$, 它比 FeSi 的形成焓 -9423 cal/mol 大约高一倍。由于形成 α -Fe 晶粒时, Zr 几乎完全被排除, 进入残留非晶相, 因此把 Si 带入非晶相。上述研究结果为设计高性能纳米晶软磁材料提供了依据。最直接的结果有 2 个: 一是在 FeZrB 中加入 4% Si 即可获得磁致伸缩系数等于零的纳米晶软磁材料; 二是 FeZrB 中加入 1% Cu, 可有效细化 α -Fe 晶粒, 明显提高导磁率。由于我们弄清楚了 Cu 细化纳米晶的作用机理, 这为进一步选择其它更佳第四组元提供了依据。

参 考 文 献

- [1] Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure. *J. Appl. Phys.*, 1988, **64**: 6 044—6 046.
- [2] Suzuki K, Kataoka N, Inoue A et al. Microstructure change upon annealing Fe-Zr-B alloys with different boron contents. *Mater. Trans. JIM*, 1990, **31**: 743—746.
- [3] 朱逢吾, 职任涛, 张媛. 原子探针的发展及其对金属内界面的研究. *物理*, 1999, **28**: 624—629.
- [4] 张媛, 朱逢吾等. 非晶合金 Fe-7Zr-3B 的纳米晶结晶化机理. *金属学报*, 1999, **35**: 78—82.
- [5] Kim K Y, Noh T H, Kang I K et al. High Saturation Magnetization and Soft Magnetic Properties of bcc FeZrB Alloys with Ultrafine Grain Structure. *Mater. Sci. Eng. A*, 1994, **179/180**: 552—556.
- [6] Zhang Y, Zhu F et al. Influence of small Cu addition on the crystallization of amorphous alloys FeZrB. *Science in China (E)*, 1998, **41**: 535—542.
- [7] Zhang Y, Czubyko U, Zhu F et al. Effect of gold addition on the nanostructure of amorphous Fe-Zr-B alloy. *J. Mater. Res.*, 2000, **15**: 1 271—1 279.
- [8] Zhang Y, Wanderka N, Zhu F et al. APFIM investigation on behavior of Au addition in Fe-Zr-B amorphous alloy. *Scripta Mater.*, 1999, **41**: 97—102.
- [9] Zhang Y, Hono K, Inoue A et al. Partitioning of Si in a $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_7\text{Si}_4\text{B}_2$ nanocrystalline soft magnetic alloy. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**: 2 128—2 130.

MICROSTRUCTURES AND MAGNETIC PROPERTIES OF Fe-Zr-B BASE NANOCRYSTALLINE ALLOYS

Zhu Fengwu Zhang Yuan

(Department of Material Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract We have studied the partitioning of B in Fe-14B and the partitioning of Zr, B, Si, Cu and Au in FeZrB nanocrystalline soft magnetic alloys by using atom probe field ion microscopy (APFIM) and high resolution microscopy (HREM) in atomic or nanometric scale and the effect of Si, Cu, Au additions on the magnetic properties. For Fe-14B after annealing, α -Fe particles with diameter of about 50—100 nm formed and they contain highly supersaturated B. For Fe-7Zr-3B-1Cu amorphous alloy, it was found that Cu atoms formed clusters prior to the crystallization reaction. During the crystallization Cu enriched clusters provided nucleation sites for α -Fe phase so that the nucleation density of α -Fe phase is increased. For Fe-7Zr-5B-1Au amorphous alloy, Au clusters were observed during the nucleation and growth stage of primary α -Fe and α -Fe particles did not form at the site of Au cluster. Hence Au does not enhance the nucleation density of α -Fe particles. For Fe-7Zr-4Si-2B alloy it is found that Si atoms are rejected from α -Fe primary crystals and partitioned into the residual amorphous phase. This result suggests that Si addition does not cause reduction in inherent magnetostriction of α -Fe nano particles, but it brings the volume fraction of the α -Fe particles to an optimum value so that the average magnetostriction becomes zero. This conclusion has been strengthened by comparing the changes in magnetostriction constants as a function of Si content in Fe-Zr-Si-B alloys.

Key words nanocrystalline, soft magnetic properties, atom probe

·资料·信息·

南京大学与巴黎天文台太阳物理合作研究成效显著

1994年,国家自然科学基金委员会与法国国家科学研究中心(CNRS)签订了科学合作协议,在基础研究和应用基础研究领域扩大了中法科学家之间的合作交流范围。在此协议范围内,南京大学天文系和法国巴黎天文台在太阳物理研究方面开展了广泛深入的合作,取得了很好的成果。

中法天文学家的合作研究始于20世纪80年代初,并建立起较密切的学术人员交换联系。从20世纪90年代开始,双方合作进一步加强。在国家自然科学基金委员会和法国国家科研中心的大力支持下,南京大学天文系和巴黎天文台的科研人员多次互相访问,开展了多课题的合作研究。1999年11月由南京大学负责组织,在我国成功召开了第一次中法太阳物理讨论会;1999年方成院士和唐玉华教授还同法国专家合作,利用法国、意大利设在西班牙Canary岛上的THEMIS太阳望远镜进行了暗条的高分辨率观测,取得了一流的观测资料,目前双方科学家正在进行分析研究。这为今后中法联合观测和研

究开辟了新的途径。

双方利用各自的优势,在太阳物理的前沿领域-太阳活动区物理方面进行了多方位的合作研究。主要的研究内容集中在耀斑、日珥、谱斑等太阳活动现象的光谱分析、大气半经验模型、耀斑动力学模型、耀斑高能粒子的光谱诊断、活动区磁场结构和演化等方面。首次得到了耀斑软X射线和电子束加热太阳色球的自洽模型;系统提出了由耀斑光谱诊断耀斑高能粒子束特性的方法,给出了理论公式和计算方法;首次提出了太阳上“Ellerman炸弹”由磁重联后的高能粒子轰击产生的新机制;给出了由磁流浮现产生色球和软X射线增亮,以及暗条消失的新证据;首次证明了耀斑产生的色球蒸发和色球压缩在动量上是随时平衡的等等。双方合作先后在国内外重要学术刊物上发表了24篇学术论文,其中在国际学术刊物上发表的就有22篇。

(国际合作局 吕蓓蕾 供稿)